

## 플라즈마 질소 이온주입한 오스테나이트 스테인레스 강의 표면특성

김광훈\*, S.A. Nikiforov, 이홍식, 임근희  
한국전기연구소 전기물리연구팀

## Surface Properties of Plasma Nitrogen Ion Implanted Stainless Steel

G.H. Kim\*, S.A. Nikiforov, H.S. Lee, G.H. Rim  
Applied Electrophysics Team, KERI

**Abstract** - Plasma source ion implantation (PSII) is a non-line-of-sight technique for surface modification of materials which is effective for non-planar targets. Properties such as hardness, corrosion resistance, wear resistance and friction can be improved without affecting the bulk properties of the material. Type 304 austenitic stainless steel was treated by nitrogen plasma ion implantation at a target bias of -50kV. Surface properties, including microhardness and ion depth profile, were studied.

동시에 이용하는 복합형 기술이라 할 수 있다. 기존의 열처리 기술인 플라즈마 질화기술(plasma nitriding)과 비교된다. 대개 고전압 펄스의 폭과 주파수를 조절하여 이온들이 시료와 충돌하는 정도를 조절하여 온도를 조절하였다.

본 연구는 산업계 전반에 널리 사용되고 있는 스테인레스 강에 질소 이온주입 처리하여 표면 특성의 변화를 연구하고자 한다. 예비실험 단계로 이온주입량  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 로 처리한 시료와 처리하지 않은 시료의 미세경도(microhardness)를 비교하여 이온주입 효과를 확인하고자 한다. 그리고 시료의 깊이 방향에 따른 이온들의 분포를 AES(Auger electron spectroscopy)를 사용하여 조사하였다.

## 1. 서 론

물질의 표면을 개질하여 내구성, 내마모성, 및 내부식성 등의 표면 특성을 향상시키는 기술에 대한 산업적 수요는 꾸준히 증가되고 있다. 표면열처리, 코팅 등의 여러 가지 표면개질 기술이 이용되어 왔으나 표면특성의 향상은 한계에 부딪쳐서 근래에 들어서 이온주입기술(ion implantation technology)에 대한 연구와 개발이 활발하게 진행되고 있다.

플라즈마 소스 이온 주입기술(Plasma source ion implantation: PSII)은 기존의 이온빔 주입기술(Beam ion implantation: BII)이 갖고 있는 투사기법(line-of-sight technique) 등의 여러 가지 문제점들을 극복하고자 제안된 원론적으로 새로운 개념의 독자적인 이온 주입기술로서 1987년 미국 Wisconsin 대학의 J. R. Conrad 교수에 의하여 처음으로 제안되었다 [1]. 플라즈마 이온주입법은 비투사기법(non-line-of-sight technique)의 표면개질 방법으로 평탄하지 않는 형태의 시료에 이온을 주입하는 방법으로 아주 우수하다. 이온빔 주입과 달리 플라즈마 이온주입에서는 시료가 플라즈마 상태의 이온원 가운데에 놓이고 여기에 강한 역전압이 인가되면, 이온들이 플라즈마 쉬스(plasma sheath)를 가로질러 시료의 표면과 수직인 방향으로 가속되어 주입된다. 가속되는 이온들이 시료의 모든 면에 동시에 수직하게 주입되므로 이온빔주입에서와 같은 빔 주사장치, 시료 조종장치가 필요 없어서 시료의 크기와 무게가 크게 문제되지 않는다. 그리고 이온 주입량을 균질하게 하기 위한 마스크도 필요 없는 비투사기법이므로 설비장치가 매우 간단하고 시료제작에 드는 경비가 아주 저렴하다. 또한 상온에서 이루어지는 공정이라는 장점이 있다.

이와 비슷한 시기에 플라즈마 잠김 이온주입기술(Plasma immersion ion implantation: PIII or PI<sup>3</sup>)에 대한 연구가 진행되고 있었다. PSII는 상온공정으로서 기존의 이온빔 주입기술에 대한 잇점을 강조한 반면에 PIII는 높은 온도에서 확산의 효과를 이용하여 이온의 주입깊이를 증가시켜 강의 표면특성을 향상시키는 것을 강조하였다. 즉, PIII는 이온주입과 확산을

## 2. 플라즈마 이온주입 장치

플라즈마 이온주입 장치는 플라즈마 진공챔버, 플라즈마 발생장치, 진공펌프, 고전압 전원장치, 플라즈마 진단장치, 냉각장치 등으로 구성되어 있으며 개략도는 그림 1과 같다. 시료를 진공챔버 안에 넣고 플라즈마를 발생시킨 후에 플라즈마에 잠긴 시료에 고전압 펄스가 가해지면 전하를 띤 전자와 이온들이 전기장에 의하여 가속된다. 시료에 부전압이 인가되면 음극을 띤 전자들은 챔버의 벽 쪽으로 밀려 나가는 반면에 양극을 띤 이온들이 시료 쪽으로 모든 방향에서 동시에 가속되어 시료에 충돌, 주입된다.

PSII 진공원은 직경 300mm, 높이 260mm의 원통형 스테인레스강으로 제작되었다. 플라즈마 발생을 위하여 진공원 윗덮개에 낮은 온도에서 방출계수가 큰 impregnated cathode를 4개 부착하였다. 열음극에서 가열되어 나오는 열전자와 가스의 충돌에 의하여 플라즈마가 생성된다. 영구자석을 챔버의 외벽에 고정시켜서 구성한 magnetic cusp mirror로 전자들을 구속시켜 플라즈마 밀도를 높였다. 진공챔버에는 플라즈마 특성을 진단하기 위한 Langmuir probe, 시료에 고전압을 인가하기 위한 feedthrough, thin film 증착을 위한 feedthrough, 반응 가스를 넣기 위한 feedthrough 등과 챔버 내부를 관찰하기 위한 투시창 등이 설치되었다. 로터리 진공펌프와 오일확산펌프를 이용하여 진공원의 기저 기압을  $10^{-7}$ Torr 정도까지 내렸고 이온주입 실험을 할 때는 기압이  $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr 정도였다. 진공도를 측정하기 위한 게이지로는 Pirani와 Pennig를 사용하였다. 플라즈마 발생에 사용되는 기체로는 N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> 등이 사용될 수 있는데 기체의 흐름은 양을 조절하기 위하여 mass flow controller(MFC)를 사용하였다.

고전압 펄스 전원장치는 IGBT에 의하여 제어되는 30kV급의 진공관 스위치(GM130, Russia)를 이용하여 구형파의 높은 역전압 펄스를 생성시켰다. 펄스폭은 2~20  $\mu\text{sec}$ 이고 펄스 반복율은 20~2000Hz이다. 고전압 feedthrough는 움직일 수 있으며 물로 냉각되는

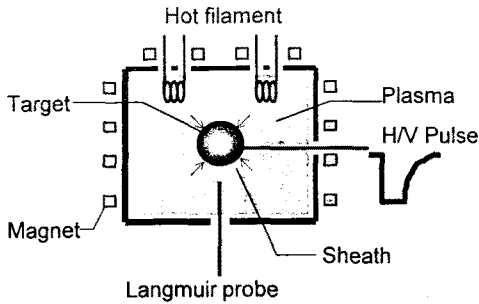


그림 1. 플라즈마 이온주입 장치의 개략도

시료대가 연결되어 있다. 시료에 인가되는 전압의 세기를 더욱 높이기 위하여 펄스 변압기를 사용하였다. 본 실험에서는 시료에 인가되는 전압을 -50kV로 고정하였다. 펄스 폭은 약 20  $\mu$ sec 정도였다. 시료에 가해지는 고전압 펄스는 RC로 구성된 분압기(voltage divider)로 측정하였고 전류는 전류변환기(current transformer)를 사용하여 측정하였다.

### 3. 표면 특성 실험

이온주입 실험에 앞서 아르곤 플라즈마 분위기에서 수 분 동안 시료의 표면을 sputtering cleaning하여 표면에 존재하는 부동피막층을 제거하였다. 이 산화층은 가속된 이온들이 깊이 방향으로 주입되려는 것을 방해하기 때문이다. 그림 2는 시료에 -50kV의 고전압 펄스를 인가하였을 때의 전압과 전류의 파형이다. 펄스의 상승 시간은 약 1  $\mu$ sec/10kV 정도이다. 전류의 변화는 전자와 이온들의 반응시간에 따라 서로 다른 시간대의 특성을 갖는다. 전압이 인가된 초기에는 시료 근처에 있던 가벼운 전자들이 밀려나면서 전류가 많이 흐르고 그 후에는 matrix sheath로 존재하는 이온들이 시료 방향으

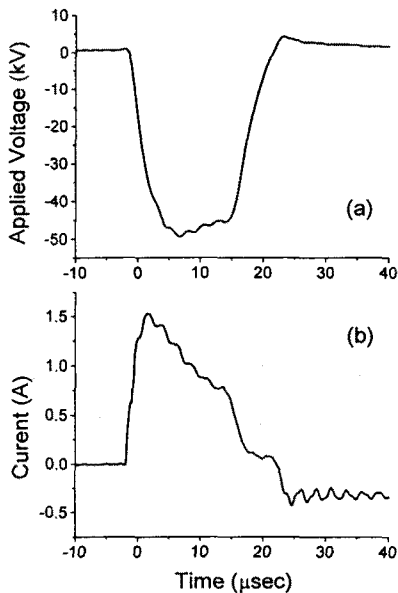
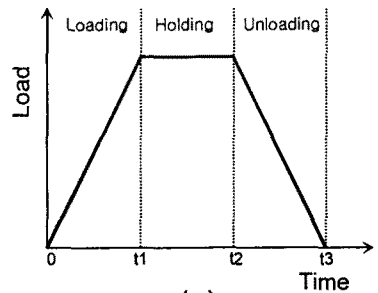


그림 2. 시료에 인가된 전압과 전류 파형

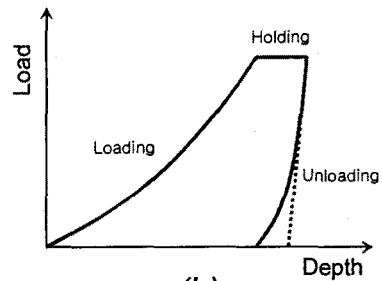
로 가속되면서 생기는 이온전류가 증가 된다 [3]. 주입된 이온들의 확산효과를 높이기 위하여 높은 반복율의 펄스를 인가하는 경우도 있지만 [4] 본 연구에서는 반복율을 100Hz로 고정하였다. 본 장치에서 시료의 가열은 가속된 이온들의 충돌에 의한 것보다는 열음극에서 방출되는 복사열에 의한 것이 대부분이다. 고전압 feedthrough의 끝단에 열전쌍(thermocouple)을 넣고 측정된 온도는 190°C로서 시료의 온도는 약 200~250°C정도인 것으로 추정된다. 확산효과가 억제되면 이온의 주입깊이가 작을 것으로 기대된다.

오스테나이트 스테인레스 강 304 (16.5% Cr, 8.2% Ni, 1.6% Mn, 0.02% Co, 0.068% C) 시료에 주입된 질소의 이온량은 인가된 펄스와 시료의 특성에 의하여 결정되는데 단위면적당 주입된 이온량은 다음과 같이 주어진다.

$$D = \frac{I_{avg} \tau f R}{e(1+\gamma) A_{eff}} t [cm^{-2}]$$



(a)



(b)

그림 3. 미소경도 측정에서 (a) 하중-시간, (b) 하중-깊이

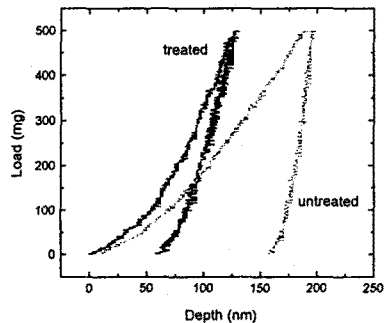


그림 4. 질소 이온주입 처리한 시료와 처리하지 않은 SUS304 시료의 하중-깊이 변화

여기서  $I_{avg}$ 는 펄스가 인가되는 동안의 평균 전류,  $\tau$ 는 펄스폭,  $f$ 는 펄스 반복율,  $t$ 는 이온주입 시간을 나타낸다. R은 질소 플라즈마의 특성으로 질소원자 이온 ( $N^+$ )과 질소 분자 이온( $N_2^+$ )의 비를 나타낸다. 본 연구에서는 질소분자와 질소원자 이온의 비를 3:1로 계산하였다 [5].  $\gamma$ 는 시료의 특성으로서 2차전자 방출계수를 나타낸다 [6].  $A_{eff}$ 는 이온이 주입되는 유효면적을 나타낸다. 본 연구에서는 이온주입 처리된 시료와 처리되지 않은 시료를 비교하기 위한 예비 실험으로서 시료의 이온주입량은  $5 \times 10^{17}/cm^2$ 로 하였다.

모재의 영향을 받지 않고 개질된 표층의 특성을 조사하기 위하여 0.1~10g의 작은 하중 범위에서 미소경도를 측정하였다 (Akashi: MZT-4). 미소경도 측정은 그림 3(a)과 같이 세 단계로 나뉘어지는 데, 처음 일정 시간 동안은 하중을 선형적으로 증가시키면서 삽입 깊이를 측정한다 다음에 하중을 유지하고 있다가 선형적으로 하중을 감소시키면서 압자의 삽입깊이를 측정한다. 하중과 깊이와의 관계를 보면 그림 3(b)와 같다. 본 연구에서는 loading, holding, unloading의 시간을 5초로 고정하였다. 하중을 제거하는 동안에 표층의 탄성에 의하여 회복되는데 이 때 회복된 깊이(그림 3(b)의 점선)를 이용하여 미소경도를 결정하였다. 실제 질소이온주입 처리한 시료와 처리하지 않은 시료의 하중-깊이의 변화를 나타낸 것이 그림 4이다. 같은 크기의 하중에 대하여 이온주입 처리된 시료의 삽입깊이가 처리되지 않은 모재의 것보다 작음을 알 수 있다. 즉 개질된 표면층의 경도가 커서 압자가 깊이 들어가지 않는다.

그림 5는 압자의 여러 하중 값에 대한 미소경도(a)와 삽입깊이(b)를 나타낸 것이다. 압자의 하중이 10g일 때 이온주입 처리한 시료의 경도는 550HV로서 처리하지 않은 시료의 경도 190HV보다 약 3배 증가하였다. 압자의 하중이 작아짐에 따라 미소경도는 이온주입 처리한 경우와 처리하지 않은 경우 모두 증가한다. 압자의 하중이 0.1g일 때 질소 이온주입 처리된 스테인레스 304 강의 미소경도는 약 2500HV로서 아주 큰 값을 보였준다. 처리한 시료의 경우에 표면개질된 층이 얇아서 하중

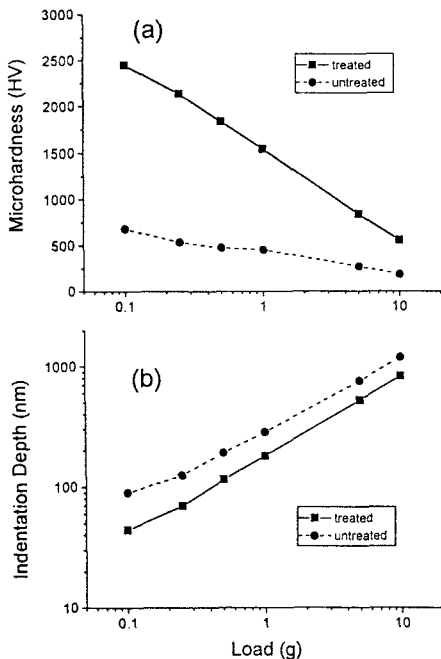


그림 5. 하중에 따른 미소경도(a)와 삽입깊이(b)의 변화

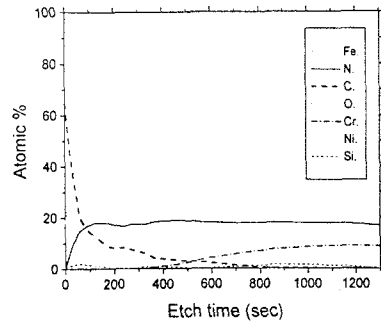


그림 6. 깊이 방향에 따른 원소들의 분포

이 작을수록 모재의 영향을 받지 않고 개질된 표층만의 특성을 보이기때문이고 처리하지 않은 시료의 경우에는 표면에 존재하는 Cr 등의 산화된 부동피막층 때문이다. 압자의 하중이 감소함에 따라 압자의 삽입깊이가 현저히 줄어들음을 알 수 있다.

주입된 이온의 깊이 방향에 따른 분포를 알아보기 위하여 AES(Auger electron spectroscopy) 결과를 atomic %로 나타낸 것이 그림 6이다. 에칭시간은 SiO<sub>2</sub>의 경우에 0.1nm/sec에 해당한다. 질소가 매우 깊은 곳까지 분포하고 있음을 알 수 있다. 에칭시간 100초 이내의 표층에는 탄소, 산소 등의 원소들이 다량으로 검출되었다. 이들은 본 이온주입 연구에서 원하지 않은 불순물로서 이들을 제거하여야 한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 우리는 비투사기법(non-line-of-sight)의 플라즈마 이온주입기술을 오스테나이트 스테인레스 강 304에 적용하여 이온 주입 전후의 표면 특성 변화를 연구하였다. 예비 단계로 한 본 연구에서 시료 표층의 경도가 3배 이상 증가하였음을 확인하였다. 시료의 처리 온도, 이온주입량 등의 여러 가지 변수들에 대하여 경도, 마모 저항도, 마찰, 이온주입 분포 등의 연구를 보다 체계적으로 수행할 계획이다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala, and N. C. Tran, "Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials", *J. Appl. Phys.* **62**, 4591 (1987).
- [2] J. Tendys, I. J. Donnelly, M. J. Kenny and J. T. A. Pollock, " ", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2143 (1988).
- [3] 김광훈, 조주현, 최영욱, 이홍식, 임근희, S.A. Nikiforov, "플라즈마 이온주입에서 쉬스 동역학에 관한 연구", 1998년도 대한전기학회 하계학술대회, DHP65.
- [4] G. A. Collins, R. Hutchings and J. Tendys, "Plasma immersion ion implantation - the role of diffusion", *Surf. Coatings technol.* **59**, 267 (1993).
- [5] B. Y. Tang, R. P. Fetherston, M. Shamin, R. A. Breun, A. Chen, and J. R. Conrad, "Measurement of ion species in the plasma source ion implantation process", *J. Appl. Phys.* **73**, 4176 (1993).
- [6] M. M. Shamin, J. T. Scheuer, R. P. Fetherston, and J. R. Conrad, "Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source ion implantation", *J. Appl. Phys.* **70**, 4756 (1991).